

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-253705

(43)Date of publication of application : 18.09.2001

(51)Int.Cl.

C01B 13/32  
B01J 21/08  
C01B 33/12  
C07C233/41  
C07C237/04

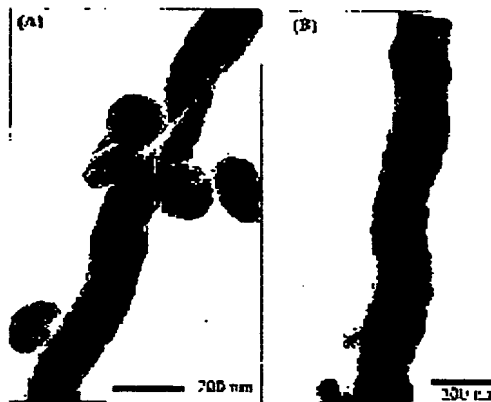
(21)Application number : 2000-068044

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP  
ONO YOSHIYUKI

(22)Date of filing : 13.03.2000

(72)Inventor : ONO YOSHIYUKI  
TEI SHIYOUWA  
SHINKAI SEIJI(54) ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE BODY HAVING SPIRAL STRUCTURE HAVING  
CONTROLLED SPIRAL DIRECTION, METAL OXIDE AND MANUFACTURING METHOD  
THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique for  
manufacturing a micro structural body having a spiral  
structure useful as a catalyst for a reaction, in which  
chirality participates, and having a fixed direction.SOLUTION: The manufacturing method of an  
organic/inorganic composite body formed by depositing  
the metal oxide on the surface of a chiral organic  
compound having the fixed directional spiral structure  
comprizes (1) a process for preparing (a) a mixture of an  
ionic chiral organic compound capable of forming a gel in  
a solvent with a nonionic chiral organic compound having  
the same chirality as the said organic compound and  
capable of forming a gel in a solvent and (b) a sol-gel  
reaction solution containing a metal oxide polymer  
formed from a precursor of the metal oxide by a sol-gel  
reaction, (2) a process for forming the gel of the organic  
chiral compound by (a) removing the solvent from the  
uniform liquid mixture, (b) cooling the uniform liquid  
mixture after heating or (c) cooling the uniform liquid  
mixture and (3) a process for holding the system, in which the gel is formed, and advancing the  
polymerization of the metal oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-253705  
(P2001-253705A)

(43)公開日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32	4 G 0 4 2
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	M 4 G 0 6 9
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	Z 4 G 0 7 2
C 0 7 C 233/41		C 0 7 C 233/41	4 H 0 0 6
237/04		237/04	D
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号 特願2000-68044(P2000-68044)

(22)出願日 平成12年3月13日(2000.3.13)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 598059365

小野 善之

福岡県久留米市西町911-1-602

(72)発明者 小野 善之

福岡県久留米市西町911-1-602

(72)発明者 鄭 鐘和

福岡県久留米市諏訪野町2700-3 浅田第一ビル603

(74)代理人 100087675

弁理士 筒井 知

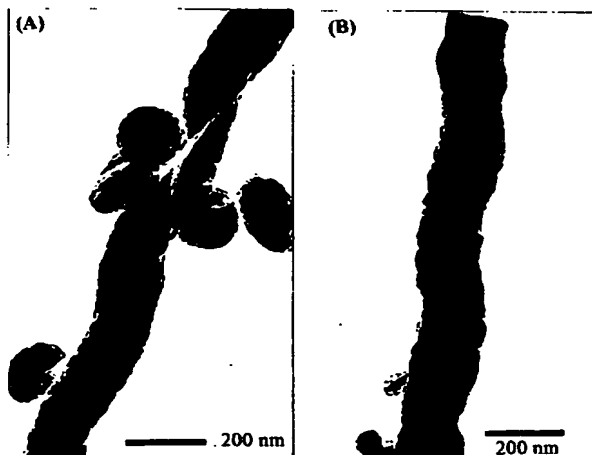
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 螺旋の向きが制御された螺旋構造を有する有機無機複合体、金属酸化物、およびそれらの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 キラリティーの関与する反応に対する触媒等として有用な一定の向きを有する螺旋構造のマイクロ構造体を製造する技術を提供する。

【解決手段】 (1) イ. 溶媒中でゲルを形成し得るイオン性キラル有機化合物と、該有機化合物と同じキラリティーを有し溶媒中でゲルを形成し得るノニオン性キラル有機化合物との混合物、ロ. 金属酸化物の前駆体からゾルゲル反応による金属酸化物重合体を含むゾルゲル反応溶液、を調製する工程、(2) イ. 前記均一混合液から前記溶媒を除去するか、ロ. 前記均一混合液を加熱した後、冷却するか、またはハ. 前記均一混合液を冷却する、ことにより前記有機キラル化合物のゲルを形成させる工程、ならびに(3) 前記ゲル形成した系を保持して、金属酸化物の重合を進行させる工程、を含む、一定の向きの螺旋構造を有するキラル有機化合物の表面に金属酸化物が付着した有機無機複合体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) イ、有機溶媒および／または水の中でゲルを形成し得るイオン性キラル有機化合物と、該イオン性キラル有機化合物と同じキラリティを有し有機溶媒および／または水の中でゲルを形成し得るノニオン性キラル有機化合物との混合物、

ロ、金属酸化物の前駆体、該金属酸化物の前駆体からゾルゲル反応により金属酸化物重合体を生成するための触媒、水、および、必要により該金属酸化物の前駆体、触媒、水を溶解し得る溶媒から成るゾルゲル反応溶液、ならびに、

ハ、必要により前記有機キラル化合物と前記ゾルゲル反応溶液とを溶解し得る有機溶媒、を含有する均一混合液を調製する工程、

(2) イ、前記均一混合液から前記有機溶媒を除去するか、

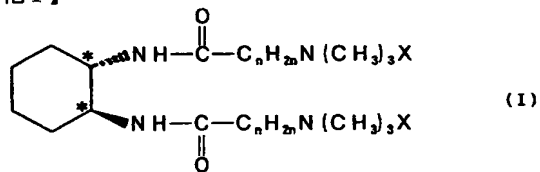
ロ、前記均一混合液を加熱した後、冷却するか、またはハ、前記均一混合液を冷却する、

ことにより前記有機キラル化合物のゲルを形成させる工程、ならびに

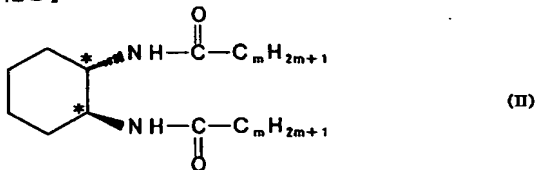
(3) 前記ゲル形成した系を保持して、金属酸化物の重合を進行させる工程、を含むことを特徴とする、一定の向きの螺旋構造を有するキラル有機化合物の表面に金属酸化物が付着した有機無機複合体の製造方法。

【請求項 2】 イオン性キラル有機化合物が式 (I) で表されるジアミノシクロヘキサン誘導体から選ばれ、ノニオン性キラル有機化合物が式 (II) で表されるジアミノシクロヘキサン誘導体から選ばれることを特徴とする請求項 1 の有機無機複合体の製造方法。

## 【化 1】



## 【化 2】



〔式 (I) 中、 $n$  は 5 ～ 20 の整数であり、 $X$  はハロゲン原子を表し、また、式 (II) 中、 $m$  は 6 ～ 21 の整数である。〕

【請求項 3】 金属酸化物がシリカであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 の有機無機複合体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかの方法に

より得られた有機無機複合体からキラル有機化合物を除去することを特徴とする中空糸状で一定の向きの螺旋状の金属酸化物の製造方法。

【請求項 5】 焼成によりキラル有機化合物を除去することを特徴とする請求項 4 の中空糸状で螺旋状の金属酸化物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかの方法により製造され、内側がキラル有機化合物、外側が金属酸化物から成り直径がナノメートルのオーダーの二重円筒構造が螺旋状を呈していることを特徴とする有機無機複合体。

【請求項 7】 請求項 4 または請求項 5 の方法により製造される中空糸状で螺旋状の金属酸化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、触媒等の各種の機能性材料として利用することができる有機無機複合体および金属酸化物に関し、特に、螺旋構造のそれらの構造体をその螺旋の向きを制御して製造する新規な方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 無機多孔材料はその表面積の大きさおよび孔径に起因する分子の選択性から、触媒やその支持材料または吸着材料、クロマトグラフ用材料等として多用され、更なる改良が試みられている。これらの多孔材料の調製には何らかの鋳型を用いる方法が使われておりゼオライト等のマイクロポーラス材料の調製には有機低分子化合物、メソポーラス材料では界面活性剤やブロック共重合体、またマクロポーラス材料ではエマルジョンをそれぞれ用いた例がある。また多孔材料の中でも繊維状もしくは中空状の無機材料が酒石酸の分子状会合体やカーボンファイバー、カーボンナノチューブを鋳型として合成されている。一方、生体物質の機能を利用する所謂 Biomimeticization に関する研究においても生体物質を鋳型にして様々な形態の無機材料を作り出す試みが試されており、自己組織化した脂質チューブを用いた円筒状の有機無機複合体等も得られている。しかしながら、これまで、有機低分子ゲルを鋳型にして有機無機複合材料や無機材料を調製した例はない。多様な形態を示すこれらのゲル構造を反映した材料は特異な形態に基づく異方性を持った材料として各種の応用展開が期待される。例えば、繊維状のゲル、すなわち、直線状またはヘリックス状の細長い糸状のゲルを鋳型とすることにより、新しいタイプの機能性有機ゲルと無機物質との複合材料や多孔無機材料が得られるものと期待されるが、そのような材料を具現化した技術は見当たらない。

【0003】 本発明者らは、先に、繊維状の有機低分子ゲルを鋳型とし、このゲル上で、シリカのような金属酸化物のゾルからゾルゲル反応により該金属酸化物の重合体を生成させることにより、有機低分子のゲルの構造を

反映した有機無機複合体およびそれから有機物質を除去した中空糸状金属酸化物を得ることができる技術を開示した(特開平11-108922号)。鋳型となる有機低分子として特に好ましいのは、アゾベンゼン部位を有するコレステロール誘導体であり、例えば、アゾベンゼン部位を有するとともに、一端にカチオン性部位(アンモニウム塩)を有するコレステロール誘導体を用いることによりヘリックス(螺旋)状の中空糸状シリカが得られる。

【0004】本発明者は、さらに、特願平11-108922号に開示された技術を改良するものとして、特定の官能基で置換されたアザクラウン環を有するコレステロール誘導体から形成された予め金属を保持し一定の向きの螺旋構造を呈するゲルを鋳型として、螺旋状の金属酸化物に該金属とは別異の金属が固着した構造体

【0005】上述の特許出願に開示された技術は、触媒等として有用な螺旋状の構造体を得ることのできる数少ない技術であるが、いずれも、比較的高価な特殊な有機化合物を使用している。

【0006】本発明の目的は、キラリティの関与する反応に対する触媒等として有用な一定の向きを有する螺旋構造(ヘリックス構造)のマイクロ構造体を製造することができる、より一般的な新しい技術を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ゲル化能があり同一のキラリティを有するイオン性およびノニオン性のキラル有機化合物を併用し、これらのキラル有機化合物のゲルを鋳型とすることによって螺旋の向きが制御された構造体が見出し、本発明を導き出した。

【0008】かくして、本発明は、

(1) イ. 有機溶媒および/または水の中でゲルを形成し得るイオン性キラル有機化合物と、該イオン性キラル有機化合物と同じキラリティを有し有機溶媒および/または水の中でゲルを形成し得るノニオン性キラル有機化合物との混合物、

ロ. 金属酸化物の前駆体、該金属酸化物の前駆体からゾルゲル反応により金属酸化物重合体を生成するための触媒、水、および、必要により該金属酸化物の前駆体、触媒、水を溶解し得る溶媒から成るゾルゲル反応溶液、ならびに、

ハ. 必要により前記有機キラル化合物と前記ゾルゲル反応溶液とを溶解し得る有機溶媒、を含有する均一混合液を調製する工程、

(2) イ. 前記均一混合液から前記有機溶媒を除去するか、

ロ. 前記均一混合液を加熱した後、冷却するか、または

ハ. 前記均一混合液を冷却する、

ことにより前記有機キラル化合物のゲルを形成させる工程、ならびに

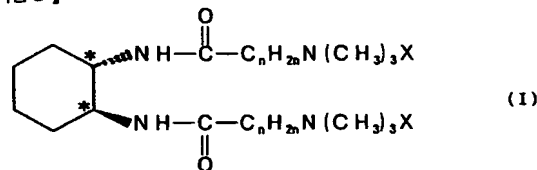
(3) 前記ゲル形成した系を保持して、金属酸化物の重合を進行させる工程、を含むことを特徴とする、一定の向きの螺旋構造を有するキラル有機化合物の表面に金属酸化物が付着した有機無機複合体の製造方法を提供する。

【0009】本発明の有機無機複合体の製造方法の好ましい態様においては、イオン性キラル有機化合物は式

(I) で表されるジアミノシクロヘキサン誘導体から選ばれ、ノニオン性キラル有機化合物は式(II)で表されるジアミノシクロヘキサン誘導体から選ばれる。

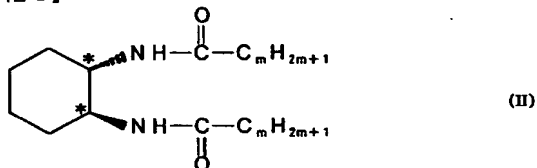
【0010】

【化3】



【0011】

【化4】



式(I)中、nは5~20の整数であり、Xはハロゲン原子を表し、また、式(II)中、mは6~21の整数である。

【0012】本発明の有機無機複合体の製造方法の別の好ましい態様においては、金属酸化物はシリカである。

【0013】本発明は、さらに、以上のような方法により得られた有機無機複合体からキラル有機化合物を除去することを特徴とする中空糸状で一定の向きの螺旋状の金属酸化物の製造方法も提供する。本発明に従う中空糸で螺旋状の金属酸化物の製造方法においては、焼成によりキラル有機化合物を除去する。

【0014】本発明は、さらに別の視点として、上記の方法により製造され、内側がキラル有機化合物で、外側が金属酸化物から成り直径がナノメートルのオーダーの二重円筒構造が螺旋状を呈していることを特徴とする有機無機複合体も提供する。さらに、本発明は上記の方法により製造される中空糸状で螺旋状の金属酸化物も提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】金属のアルコキシドが触媒により重合し架橋しながら金属酸化物重合体を生成しゲル化す

ることはよく知られている。本発明はこのようなゾルゲル反応をキラルな有機化合物のゲルを鋳型として該有機化合物上で起こし、ゾルゲル反応終了後、その鋳型の構造に応じて、一定の向きの螺旋構造の有機無機化合物および金属酸化物が得られるようにしたものである。

【0016】以下、本発明の有機無機複合体および金属酸化物の製造方法、およびそれらの構成する各要素に沿って本発明の特徴を詳述する。

#### 製造方法

(1) : ゾルゲル反応溶液を含む混合液の調製 : 本発明に従い螺旋構造の有機無機複合体および中空糸状金属酸化物を製造するには、まず、キラル有機化合物とゾルゲル反応溶液とを混合して、それらを含有する均一な混合液を調製する。ここで、本発明において用いるキラル有機化合物については後述する。一方、ゾルゲル反応溶液は、目的のゾルゲル反応系にもよるが、ゾルゲル反応が進行するような当初のゾルが形成されるように、少なくとも、金属酸化物（無機材料）の前駆体（金属酸化物の出発原料：金属アルコキシド、金属クロリド、金属ジケトネート等）、該金属酸化物の前駆体からゾルゲル反応により金属酸化物を生成するための触媒（酸、アルカリ、アミン等）、および水を含まなければならない。但し、これだけではゾルゲル反応系の溶解性が充分でない場合には、それらの前駆体、触媒、水を溶解し得るような溶媒を使用する。さらに、必要により、混合を円滑にするため、有機低分子とゾルゲル反応溶液とを溶解し得る有機溶媒を用いる。

【0017】(2) ゲルの形成 : 本発明の方法においては、このようにして得られた混合液中においてキラル有機化合物のゲルを形成させる。ここで、本発明に関連して用いるゲルという語は、一般的には、溶媒を完全に束縛して固まっている状態を指称するが、系を傾け軽い衝撃を与えると流動する程度にキラル有機化合物が互いに結合して繊維を形成している状態も含むものとする。このゲル形成の工程は以下のようにして行う。キラル有機化合物のゲル形成の生じる温度が室温またはそれ以上である場合には、混合を円滑に行うためにキラル有機化合物とゾルゲル反応溶液との両者を溶解する有機溶媒を添加して調製した均一混合液から、溶解するために加えた有機溶媒を除去することによりゲルを形成させる。この有機溶媒の除去は、一般に、減圧乾燥により行う。また、キラル有機化合物が加熱に耐えられる場合は、上記の均一混合液を加熱した後、室温に冷却してゲルを形成する。さらに、ゲル形成温度が室温以下の場合には、キラル有機化合物とゾルゲル反応溶液とを室温で混合し、系を冷却することによりゲルを形成する。この工程中に、後述するようにキラル有機化合物のキラリティに応じて螺旋繊維状構造のキラル有機化合物のゲルが先行して形成され、金属酸化物のゾルゲル反応が一部進行する。

【0018】(3) 金属酸化物の重合 : 本発明に従い有機無機複合体を製造するには、次に、上記のようにゲルが形成した系を、該ゲルが壊れないような条件下に保持しながら、金属酸化物の重合を更に進行させる。すなわち、室温でゲル形成が生じたような系は室温下に、また、冷却によってゲルが形成したような系は、その冷却温度に、適当時間（一般に、数日間以上）保持すれば、金属酸化物のゾルゲル反応により加水分解、重縮合が進行し、金属酸化物の重合度が上がり溶液中に溶解し得なくなった金属酸化物が螺旋構造のキラル有機化合物のゲルの表面に付着、析出する。後に詳述するように、ゲル化能を有しキラリティが同じイオン性のキラル有機化合物とノニオン性のキラル有機化合物を組み合わせて使用することにより、静電力によりシリカ等の金属酸化物を付着させるのに適度のイオン性を有するキラル有機化合物のゲルが形成されるものと推測される。

【0019】(4) 有機無機複合体および金属酸化物の調製 : 以上のような工程の後、乾燥を行い、余分な溶媒を除去し、螺旋状のゲル構造のキラル有機化合物を残せば、一定の向きの螺旋構造を有するキラル有機化合物の表面に、金属酸化物前駆体由来の金属酸化物が付着した有機無機複合体が得られる。さらに、キラル有機化合物を除去すれば、螺旋状で中空糸状の金属酸化物となる。キラル有機化合物の除去は、溶媒を用いて溶出させることにより可能な場合もあるが、一般に、本発明の複合体における有機化合物は金属酸化物の外壁により強く保護され耐溶剤性を有するので、焼成により行うのが好ましい。

#### 【0020】キラル有機化合物

本発明に従えば、有機溶媒および／または水の中でゲルを形成することができ、互いに同じキラリティを有するイオン性のキラル有機化合物とノニオン性（非イオン性）のキラル有機化合物の混合物を使用し、このキラル有機化合物から形成されたゲルを鋳型とし、これにシリカ等の金属酸化物を付着させて、螺旋構造を有する有機無機複合体および金属酸化物を得ることができる。

【0021】ここで、本発明において用いられるキラル有機化合物とは、キラリティを有する有機化合物、すなわち、よく知られているように、不斉原子を有するかまたは分子全体が不斉であり（より正確に表現すれば回映対称をもたず）光学活性対掌体が存在する有機化合物である。本発明においては、このようなキラル有機化合物のうち、ゲルを形成し易いような分子構造、すなわち、一般的には、分子同士が一次元的に重なり合って結合し得るような分子構造を有するもの（三次元的に結合するものは結晶化してしまう）から、互いに同じキラリティのイオン性キラル有機化合物とノニオン性キラル有機化合物（すなわち、R-対掌体同士またはS-対掌体同士）を組み合わせて使用する。

【0022】本発明において用いられるイオン性キラル

有機化合物およびノニオン性キラル有機化合物として特に好適な例は、それぞれ、前述の式(I)および(II)で表されるジアミノシクロヘキサン誘導体である。その他の好ましい例は、図1に示している。(なお、本明細書および図面に示す化学構造式においては慣用的な表現法に従い、炭素原子および水素原子を省略している。)

【0023】式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)および(VII)で表される化合物は不斉原子(不斉炭素:式中\*を付けている)を有し、ゲル化能を示す化合物の例である。イオン性キラル有機化合物およびノニオン性キラル化合物として、それぞれ、(I)と(II)、(III)と(VI)、(IV)と(VII)、(V)と(VIII)を組み合わせて使用する。これから理解されるように、良好なゲルを形成するためには、イオン性キラル有機化合物とノニオン性キラル有機化合物は、イオン性化合物の電荷部位とノニオン性化合物の対応する部位を除いては、互いに、分子全体として同一または類似の構造を有するものを使用するのが望ましい。例えば、(I)と(II)の場合、アルキル鎖部分は実質的に長さが等しいか近似しており、 $n = m \sim m \pm 3$ 程度になるようにすることが望ましい。

【0024】また、イオン性のキラル有機化合物としてはカチオン性のもののみを例示しているが、ゲルに付着する金属酸化物(金属酸化物前駆体)の等電点に応じてカチオン性またはアニオン性のキラル有機化合物を使用する。例えば、シリカの等電点はpHが約2であり、ゲルへの付着が行われるpH条件下では一般に負の電荷を有するものとして挙動するので、これが付着するようにカチオン性のキラル有機化合物を使用する。しかし、金属酸化物としてアルミナを使用する場合には、その等電点は9であるので、これをキラル化合物のゲルから成る

【0025】本発明の特徴は、以上のようなゲル化能を有し且つ同じキラリティを有するイオン性およびノニオン性のキラル化合物の両方を組み合わせて使用することによって、これらのキラル有機化合物のゲルを鋳型としてそのキラリティに応じて螺旋の向きが制御された、すなわち、右巻きまたは左巻きのいずれか一方の向きの螺旋構造を有する有機無機複合体および金属酸化物を製造

【0026】上述したようなゲル化能を有するイオン性キラル有機化合物またはノニオン性キラル有機化合物はキラリティを有するので、それぞれ単独でも鋳型となる螺旋構造のゲルを形成すると考えられる。しかしながら、後の実施例にも示すように、イオン性キラル有機化合物またはノニオン性キラル有機化合物のいずれか一方のみを使用したりいづれか一方が多すぎる(少なすぎる)場合には、単純な円筒状または粒子状のものしか形成せず、螺旋状の構造体は得られない。これは、イオン

性のキラル有機化合物のみを使用したり多すぎる場合には、それから形成されたゲルの表面とシリカ等の金属酸化物(金属酸化物前駆体)との間の静電的相互作用が強すぎるために、シリカ等の金属酸化物が不規則に多量に付着してしまいキラリティが発現されないためと考えられる。また、ノニオン性キラル有機化合物のみを使用したり多すぎる場合には、該キラル有機化合物由来のゲルにシリカ等の金属酸化物が付着しないのであろう。

【0027】これに対して、本発明においては、同じキラリティを有し分子構造の酷似したイオン性およびノニオン性のキラルなゲル化能を有する有機化合物が共同して、それらのキラリティに応じた螺旋構造を呈し適度な大きさの表面電荷を有するゲルを形成し、これを鋳型としてその表面にシリカ等の金属酸化物が付着し、そのキラリティ(螺旋の向き)を保持した構造体を得られるものと推測される。螺旋状の構造体を得るのに用いられるカチオン性キラル有機化合物とノニオン性キラル有機化合物の比率は、それらの種類にもよるが、一般的には、いずれか一方を少なくとも10~15重量%使用することが必要である。ゲル状態のキラリティは、例えば、CD(円二色性)スペクトルを測定することにより知ることができる。

#### 【0028】金属酸化物(無機材料)

ゾルゲル反応の進行過程における金属酸化物の表面電荷は金属の種類と溶液のpHによって変化するので、キラル有機化合物のゲルの表面に静電的に付着しやすいように金属の種類とpHを選ぶ必要があるが、本発明において用いられ得る金属酸化物の種類に基本的に制限はない。例えば、シリカ、アルミナ、ボレイトの他、チタニア、ジルコニア、ヘマタイト等の遷移金属酸化物が挙げられる。金属酸化物を与えるゾルゲル反応の前駆体(出発物質)としてはこれらの金属のアルコキシドおよびクロリド、ジケトネート等が挙げられる。具体的にはシリカでは、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラクロロシラン、アルミナではアルミニウムトリセーブトキシド、アルミニウム(III)2, 4-ペンタンジオネート、ボレイトではトリメトキシボラン、チタニアではチタンエトキサイド、ジルコニアではジルコニウムテトラネーブトキサイド等である。

#### 【0029】ゾルゲル反応溶液

ゲル状態の繊維状で螺旋状のキラル有機化合物の表面への金属酸化物の付着を効率的に進めるために、溶液の組成は金属酸化物重合体が低重合度のうちに析出する組成が望ましい。すなわち、アルコールやTHF等の金属酸化物に対する溶解度の大きな有機溶媒を多く含まない組成でなければならない。また金属酸化物の表面電荷はその金属の電気陰性度と溶液のpHによって決まるので、鋳型分子を効率的に付着する符号になるpHを金属の種類に応じて変化させる必要がある。例えば、カチオン性キラル化合物とノニオン性キラル化合物を用いた場合のゲ

ルはカチオン性となり、これに対して、酢酸主体のゾルゲル溶液中（ $\text{pH} \approx 5$ ）でのシリカ表面はアニオンと考えられ、鋳型分子であるゲルの繊維構造表面に金属酸化物が静電力的に付着し成長すると考えられる。金属酸化物（無機材料）の含有量がキラル有機化合物に比べ多すぎると乾燥時の金属酸化物の収縮によって有機化合物が圧縮され中空状構造をとりにくくなるし、金属酸化物同士の融合が生じ独立した繊維状構造にならないので望ましくなく、また少なすぎると金属酸化物の中空状構造が脆弱になる。有機無機複合体に対し金属酸化物の量は重量比で一般に20～90%である。

#### 【0030】有機無機複合体と金属酸化物の特性

本発明の有機無機複合体は、繊維状のキラル有機化合物の表面に金属酸化物が付着した構造、すなわち、内側がキラル有機化合物であり、外側が金属酸化物である二重円筒状構造から成る（すなわち、円柱状のキラル有機化合物の外側に金属酸化物が存在する円環状の横断面を呈する）。該円筒の直径（最外径）はナノメートルのオーダー、すなわち、一般的には数nmから数百nm（例えば、約30～200nm）である。そして、内側のキラル有機化合物は、そのキラリティに応じた向きの鋳型ゲルのヘリックス構造（螺旋構造）を保持しているので、有機無機複合体としても全体的に螺旋状を呈する。

【0031】このような有機無機複合体から既述のようにキラル有機化合物を除去すると、キラル化合物の大きさに対応する内径を有する円筒状構造、すなわち、内径がナノメートルのオーダー（例えば、約10～100nm）の中空糸状で且つ螺旋状の金属酸化物構造体が得られる。

【0032】本発明の有機無機複合体は、中空糸状で螺旋状の金属酸化物（例えば、シリカ）の前駆体として有用であるが、それ自身も各種の用途が期待される。例えば、本発明の有機無機複合体は、中空糸内部に触媒活性のあるキラル有機化合物を残すことにより、外側の螺旋状金属酸化物の形態（螺旋方向等）に親和性を持つ分子のみを触媒変性させることが可能である。

【0033】他方、本発明の中空糸状で螺旋状の金属酸化物は、中空糸の外表面、内表面のいずれをも利用して触媒、吸着剤等への応用が可能であり、特に、一定の向きの螺旋構造を有するので、キラリティの関与する反応に対する触媒または触媒支持体としての利用が期待される。その他、本発明の中空糸状金属酸化物は、繊維状態であるため嵩高く、これに加えて中空構造のため断熱効果が高く、金属酸化物の耐熱性が高いことから断熱材としても優れている。

#### 【0034】

【実施例】以下に本発明の特徴をさらに明らかにするため実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例1：キラル有機化合物の合成

有機無機複合体および金属酸化物を調製するための鋳型となるゲル化性キラル有機化合物として、図2に示す反応スキームに従って1～4のジアミノシクロヘキサン誘導体を合成した。2および4は既述の式（I）において $n=10$ に相当するカチオン性キラル有機化合物であり、1および3は既述の式（II）において $m=11$ に相当するノニオン性キラル化合物である。

【0035】（1）化合物7および8：トランス（1R, 2R-または1S, 2S-）-ジアミノシクロヘキサン（1.0g、8.57mmol）および11-プロモウンデカン酸（7.66g、35.01mmol）を窒素雰囲気下、30mlのTHFに溶かした。得られた溶液を室温に保持した。次いで、ジシクロヘキシルカルボジイミド（7.2g、8.57mmol）およびジメチルアミノピリジン（0.40g、0.857mmol）を添加し、混合液を室温下に48時間攪拌した。反応混合物をろ過し、酸性水溶液および塩基性水溶液（50ml）で抽出した。蒸発器で有機相を蒸発させ、残留物をTHF/ヘキサン（1：2v/v）を溶出液とするシリカゲルカラムで精製して、化合物7および8（収率はそれぞれ57%および60%）を得た。 $^1\text{H-NMR}$ ： $\delta\text{H}$ （300MHz）：6.15（2H, s）、3.75（2H, s）、3.37（4H, t,  $J=6.0$ ）、2.17–1.26（4H, m）。IR：3350、2980、1603、1116、1047  $\text{cm}^{-1}$ 。

【0036】（2）化合物1および3：トランス（1R, 2R-または1S, 2S-）-ジアミノシクロヘキサン（1.0g、8.57mmol）、塩化ラウロイル（7.66g、35.02mmol）およびトリエチルアミン（3.54g、35.012mmol）をTHF（30ml）に溶かし、48時間還流した。得られた溶液を冷却し、ろ過した後、真空蒸発して溶媒を除去した。残留物を酢酸エチル/ヘキサン（1：2v/v）を溶出液とするシリカゲルで精製して、所望の化合物1および3を得た。収率は、それぞれ、50%および55%。元素分析（ $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$ として）：計算値（C, 75.26；H, 12.21；N, 5.85；O, 6.68%）、実測値（C, 75.0、H, 12.5；N, 5.7%）。 $^1\text{H-NMR}$ ： $\delta\text{H}$ （300MHz）：6.15（2H, s）、3.75（2H, s）、3.37（4H, t,  $J=6.0$ ）、2.17–1.25（4H, m）、0.87（6H, t,  $J=5.7$ ）。MS（SIMS）=478[M+H] $^+$ 。IR：3350、2980、1722、1603、1116、1047  $\text{cm}^{-1}$ 。

【0037】（3）化合物2および4：化合物7または8、およびトリエチルアミンをTHF/DMF（9：1v/v）に溶かし、得られた混合物を室温下に24時間攪拌した。真空蒸発により溶媒を除去し、化合物1およ



び3の場合と同様に精製することにより、化合物2および4を得た。元素分析 ( $C_{34}H_{70}Br_2N_4O_2$  とし) : 計算値 (C, 56.19; H, 9.71; Br, 21.99; N, 7.71; O, 4.40%) 実測値 (C, 56.5; H, 9.2; N, 8.0%)。 $^1H$ -NMR:  $\delta$  (300MHz) : 7.26 (2H, s)、4.01-3.45 (20H, m)、2.40 (4H, t,  $J=6.0$ )、2.17-1.25 (38H, m)、0.87 (6H, t,  $J=5.7$ )。MS (SI MS) = 725 [M+H] $^+$ 。IR: 3350、2980、1722、1603、1116、1047  $cm^{-1}$ 。

#### 【0038】実施例2：キラル有機化合物のゲル化能試験およびゲルの構造分析

実施例1で合成した化合物1~4を用い、各種の溶媒に対するゲル化能を調べた。ゲル化能試験は次のように行った：化合物1~4（それぞれ3mg）をキャップ付試験管内で溶媒と混合して化合物1~4のそれぞれの濃度が5重量%となるようにし、固形分が溶解するまで加熱した。得られた溶液を室温に冷却し、1時間放置してゲルの形成を観察した。その結果を表1に示す。

#### 【0039】

【表1】

	化合物			
	1	2	3	4
メタノール	G	S	G	S
エタノール	G	S	G	S
1-ブタノール	G	S	G	S
アセトン	G	G	G	G
アセトニトリル	G	G	G	G
テトラヒドロフラン	G	G	G	G
ジメチルホルムアミド	G	G	G	G
ジメチルスルホキシド	G	S	G	S
酢酸エチル	G	R	G	R
酢酸	G	S	G	S
シクロヘキサン	G	G	G	G
n-ヘキサン	G	I	G	I

G : 室温で安定なゲルが形成  
I : 不溶解

S : 溶ける  
R : 結晶化

【0040】以上の結果から、化合物1~4は、各種の溶媒に対してゲル化能を有し、特にノニオン性化合物1および3は表に示す全ての溶媒に対して優れたゲル化剤として機能することが確かめられた。次に、カチオン性キラル有機化合物とアニオン性キラル有機化合物を併用して得られるゲルの構造を調べるためにCD（円二色性）スペクトルの測定を行った。図3は、ゲル化剤として化合物1+化合物2または化合物3+化合物4の混合物（50/50重量%）を使用した場合のゲル状態アセトニトリル溶液のCDスペクトルチャートである。R-対掌体混合物（化合物1+化合物2）のCDスペクトルは第一コットン効果が負のサインを示しており、左巻き（反時計方向）の螺旋が形成していることが示唆され

た。一方、S-対掌体混合物（化合物3+化合物4）のCDスペクトルは、第一コットン効果が正のサインを示しており、右巻き（時計方向）の螺旋を形成していることが示唆された。

【0041】このことは、溶媒（アセトニトリル）を除去したキセロゲルの顕微鏡観察によっても確認された。図4は、上述のゲル状態のアセトニトリル溶液をゾル-ゲル転移温度（化合物1+2については39.5~40.2℃、化合物3+4については35.2~37.0℃）以下で凍結乾燥することによりアセトニトリルを除去して得られたキセロゲルの走査型電子顕微鏡写真である。いずれも20~60nmの幅の螺旋繊維状の凝集体が形成しており、R-対掌体混合物（化合物1+2）を使用した場合は（図4のA）繊維の向きは左巻きであり、また、S-対掌体混合物（化合物3+4）を用いた場合（図4のB）は繊維の向きは右巻きであることが認められる。

#### 【0042】実施例3：有機無機複合体および金属酸化物の製造

実施例2に示されるように、化合物1+化合物2または化合物3+化合物4を併用することにより、溶媒中で一定の向きの螺旋状のゲルが形成されることが確認されたので、次に、このような螺旋構造のゲルを鋳型とするゾル-ゲル反応による螺旋構造の有機無機複合体および金属酸化物の製造を試みた。

【0043】まず、アセトニトリル（80.0mg）、TEOS（テトラエトキシシラン）（8.0mg）、水（4.0mg）、および触媒としてベンジルアミン（4.0mg）から成るゾルゲル反応溶液に、化合物1+化合物2または化合物3+化合物4の混合物（それぞれ、混合物の全重量3.0mgとし、化合物1/化合物2または化合物3/化合物4の比率を変えた）を添加して均一な混合液を調製した。混合の初期から白濁しゲル化が見られた。これを室温下に7日間放置した。

【0044】次いで、これを室温で開放した条件で2日間乾燥後、真空下60℃で5時間乾燥して有機無機複合体を得た。図5に、化合物1/化合物2または化合物3/化合物4が50/50（重量%）の場合のこの複合体のSEM（走査電子顕微鏡）写真を示す。この写真から二重円筒構造で螺旋状を呈し、円筒の直径（最外径）は、約50~200nmであることが分かる。また、化合物1+化合物2を用いた場合は螺旋は左巻きであり、化合物3+化合物4を用いた場合は右巻きであり、ゲル状態のキラリティを反映していることが理解される。

【0045】さらに、窒素気流下200℃で2時間乾燥し、次いで500℃で2時間、最後に空気気流下で500℃、4時間焼成し金属酸化物（シリカ）を得た。得られたシリカの構造をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察した。その結果を表2に示す。

#### 【0046】

【表2】

RUN NO.	化合物1/化合物2 の比率(重量)	シリカの構造	化合物3/化合物4 の比率(重量)	シリカの構造
1	90/10	円筒状(非螺旋)	90/10	円筒状(非螺旋)
2	70/30	左巻き螺旋	70/30	右巻き螺旋
3	50/50	左巻き螺旋	50/50	右巻き螺旋
4	40/60	左巻き螺旋	40/60	右巻き螺旋
5	30/70	左巻き螺旋	30/70	右巻き螺旋
6	15/85	左巻き螺旋	15/85	右巻き螺旋
7	0/100	円筒状(非螺旋)	0/100	円筒状(非螺旋)

【0047】表2に示されるように、カチオン性の化合物2または化合物4が30～85重量%の場合に螺旋構造のシリカが形成され、100%であったり少なすぎると従来から見られるような単純な円筒形(非螺旋)のシリカしか得られない。さらに、ゲル構造のキラリティに応じて化合物1と化合物2を用いた場合は左巻きの螺旋構造、化合物3と化合物4を用いた場合は右巻きの螺旋構造が形成されており、ゲル構造がシリカに忠実に転写されていることが理解される。TEMの観察結果から得られるシリカの外径は100～150nm、内径20～60nm程度である。図6は、代表例として化合物1/化合物2(図6のA)または化合物3/化合物4(図6のB)が50/50(重量)の場合のTEM写真を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において用いられるのに好適なカチオン性キラル有機化合物およびノニオン性キラル化合物を例示する。

【図2】本発明において用いられるのに好適なキラル有機化合物であるジアミノシクロヘキサン誘導体を合成する反応スキームを示す。

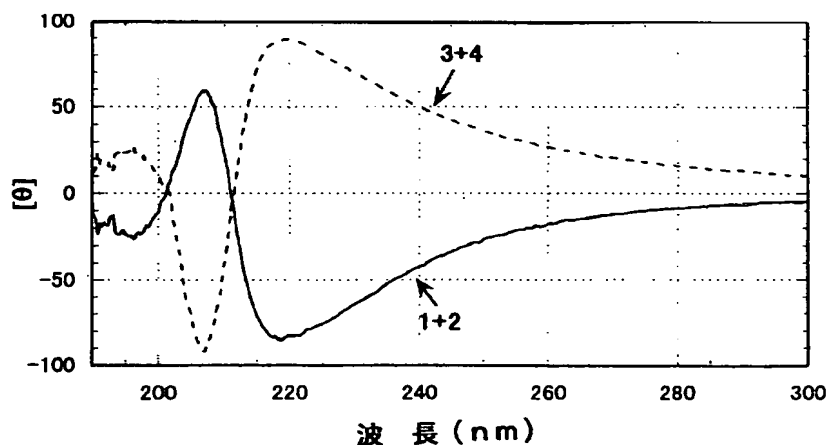
【図3】本発明において鑄型となる有機ゲルのCDスペクトルの例を示す。

【図4】本発明において鑄型となる有機ゲル(キセロゲル)の結晶構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の有機無機複合体の1例の結晶構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

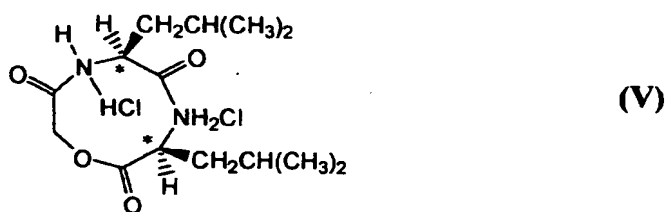
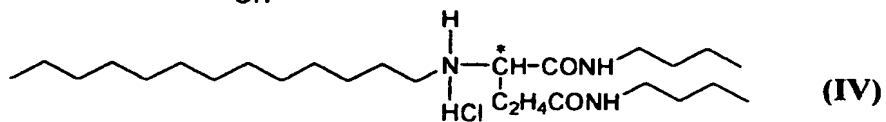
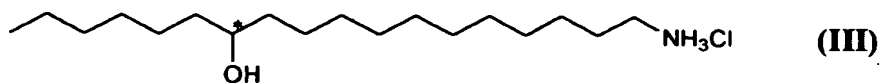
【図6】本発明の金属酸化物の1例の結晶構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】

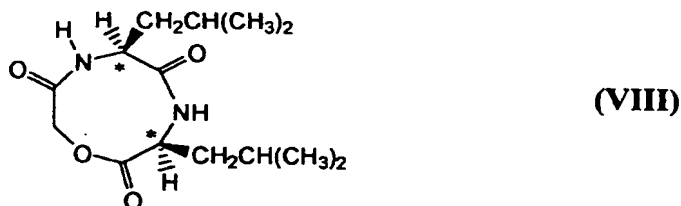
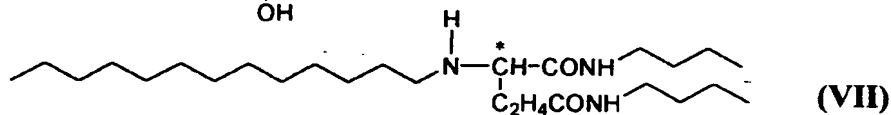
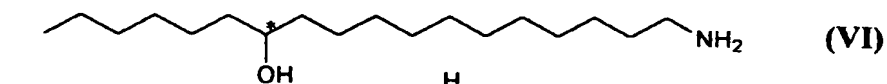


【図 1】

カチオンゲル化剤



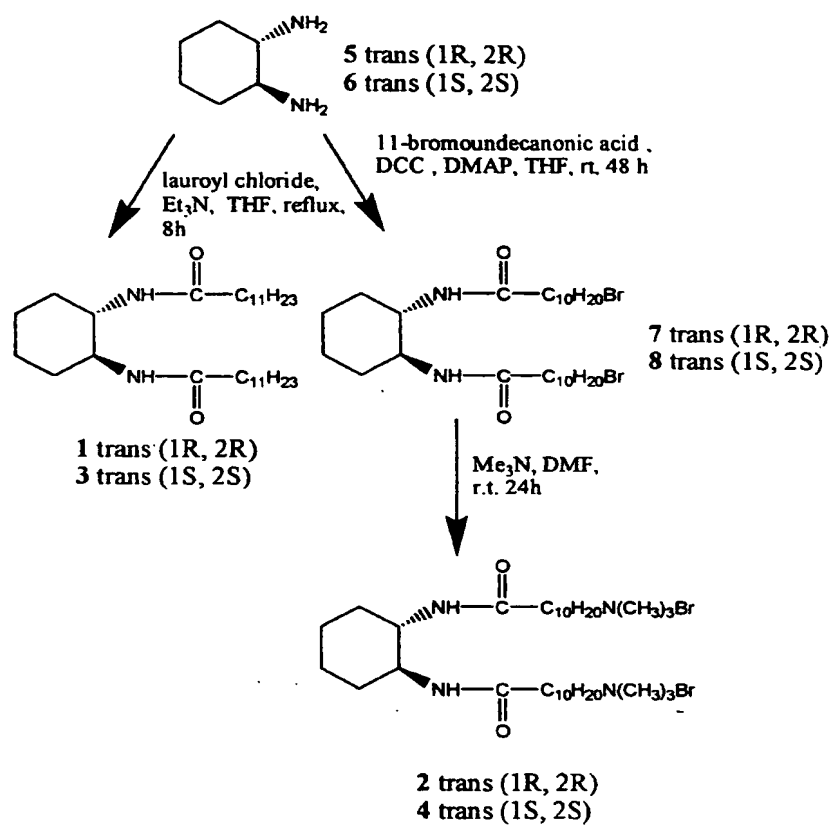
ノニオンゲル化剤



【図 4】



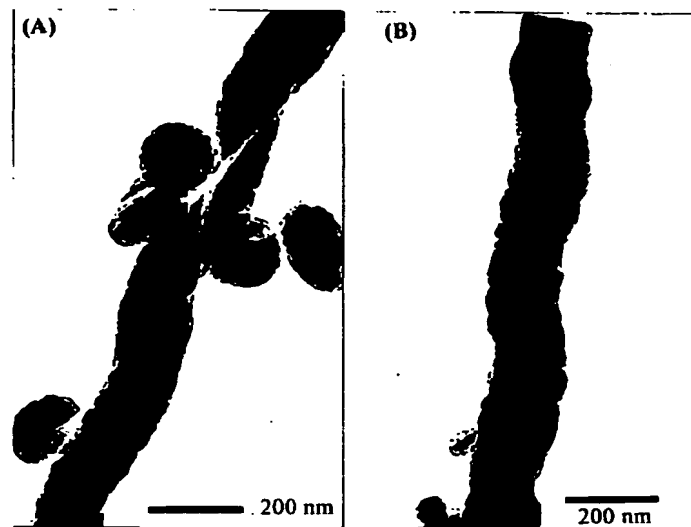
【図 2】



【図 5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 新海 征治  
福岡県福岡市東区三苦 2-13-17

Fターム(参考) 4G042 DA01 DC03 DD01 DE04 DE09  
4G069 AA01 AA08 BA02A BA02B  
BA21C BB04A BE19C EC30  
FA01 FB05 FB09 FB35 FB36  
FC03 FC10  
4G072 AA25 BB04 BB16 GG01 GG02  
GG03 HH18 HH19 HH30 MM36  
UU15  
4H006 AA02 AA05 AB40 BJ20 BU50  
BV24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**